

**UTJECAJ TEMPERATURE I BRZINE TALOŽENJA NA SINTEZU
SUSPENZIJE NANOČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA
(FERROFLUIDA) IZ VODENIH OTOPINA**

**EFFECT OF TEMPERATURE AND PRECIPITATION RATE ON THE
SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF IRON OXIDE SUSPENSION
(FERROFLUID) FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

**Pero Dabić, izv. professor, Damir Barbir, znan. suradnik
Bruno Moranduzzo, student
Kemijско-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu
Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska**

Kategorizacija rada: Prethodno saopštenje

SAŽETAK

U radu je provedena sinteza nanočestica željezovog oksida iz vodenih otopina pri temperaturama 10, 20, 30, 40, 50 i 60 °C te uz različitu brzinu taloženja kontroliranim dodatkom taložnog sredstva. Ispitana je mogućnost sinteze ferrofluida uz različite omjere reaktanata (otopina FeCl₃ i FeCl₂ te NH₄OH) uz umjereno i intenzivno miješanje. Od istaloženih nanočestica željezovih oksida dodatkom pogodnog surfaktanta dobivena je stabilna suspenzija popularnog naziva "ferrofluid", koja reagira na djelovanje magnetnog polja, mijenja oblik ovisno o jačini i obliku magnetnog polja.

Povišenjem temperature i brzine taloženja te odstupanjem od preporučenih omjera reaktanata dobivaju se manje aktivni ferrofluidi, dok intenzivno miješanje pri taloženju povoljno djeluje na kvalitetu i stabilnost ferrofluida. Promjena pojedinih parametara pri sintezi ferrofluida utječe na veličinu nanočestica, a time i na aktivnost dobivene suspenzije.

Ključne riječi: sinteza ferrofluida, utjecaj temperature, brzina taloženja

ABSTRACT

In this paper the synthesis of nanoparticles of iron oxide from aqueous solution was carried at temperatures of 10, 20, 30, 40, 50 and 60 °C and with a different precipitation rate controlled by addition of a precipitating agent. The possibility of synthesis of ferrofluid with different ratios of reactants (FeCl₂ and FeCl₃ solution and NH₄OH) with moderate and vigorous stirring was also investigated. From precipitated nanoparticles of iron oxide with a suitable surfactant, stable suspension popularly known as a ferrofluid is obtained, which responds to the effect of the magnetic field, changes shape depending on the strength and shape of the magnetic field.

Increasing temperature and precipitation rates and deviation from the recommended ratio of reactants lead to less active ferrofluid, while intensively mixing at precipitation has a beneficial effect on the quality and stability of the ferrofluid. The size of nanoparticles and the activity of the resulting suspension changes by affecting certain parameters in the synthesis of ferrofluid.

Keywords: ferrofluid synthesis, influence of temperature, precipitation rate

1. UVOD

Pojam ferrofluid opisuje stabilnu suspenziju nanočestica magnetita, Fe_3O_4 , u tekućem mediju. Stabilnost suspenzije omogućava površinski aktivna tvar, surfaktant koji ravnomjerno prekriva površinu nanočestica i tako ih međusobno razdvaja, a bitnu ulogu u pogledu stabilnosti ima i veličina čestica od oko 10 nm. Ferrofluid je viskozna crna tekućina koja ima paramagnetična svojstva. Ova činjenica pobuđuje zanimanje velikog broja istraživača, koji istraživanja usmjeravaju na različite načine dobivanja ferrofluida, iznalaženje metoda karakterizacije i primjene dobivenog proizvoda. Charles [1] opisuje različite tehnike pripreme nanočestica Fe_3O_4 kao što su: mokra meljava, koprecipitacijska metoda, mikroemulzijska tehnika, dekompozicija organometalnih spojeva, redukcija metalnih soli iz vodenih otopina te još neke manje zastupljene tehnike ili kombinacije više tehnika. Za dobivanje izrazito malih nanočestica promjera do 2 nm predlaže tehniku vakumskog uparavanja. Kao pogodnu tehniku preporučuje određivanje XRD spektara i Debay-Scherrerovu jednadžbu za procjenu veličine i raspodjele kristalnih čestica. Navodi i problem analize jako sitnih čestica koje se ponašaju kao amorfne tvari. Odenbach [2] detaljno opisuje magnetoviskozna svojstva te strukturu i stabilnost pripremljenih ferrofluida te načine određivanja tih svojstava. Berger P. et al. [3] opisuje sintezu ferrofluida iz vodenih i uljnih otopina uz primjenu različitih komercijalno dostupnih surfaktanata. U opisanoj metodi uz početni omjer koncentracije iona $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ od 2 : 1 dobiva nanočestice promjera oko 14 nm. Racuciu M. et al. [4] opisuje metodu dobivanja ferrofluida iz vodenih otopina uz limunsku kiselinu kao surfaktant. Za procjenu veličine čestica i kvalitete dobivene suspenzije predlaže IR i DTA metode i TEM metodu koja daje stvarnu sliku dobivenih nanočestica. Uz spomenute analize predlaže i određivanje površinske napetosti, gustoće, viskoznosti i elektroprovodnosti suspenzije.

Područje primjene ferrofluida dosta je široko [5, 6]. U prvom redu ferrofluidi su pogodna brtvila za strojeve pod visokim opterećenjima, gdje smanjuju trenje. Moguća im je primjena i u vakuumu jer ih je moguće kontrolirano zadržati djelovanjem magnetnog polja, našli su primjenu pri izradi kvalitetnih zvučnika, u robotici i izradi aktuatora te pri izradi novčanica kao jedan od sigurnosnih elemenata protiv falsificiranja. U zadnje vrijeme dosta se istražuje mogućnost primjene u biomedicini, gdje se koriste kao biokemijski senzori ili kao nosioci lijeka koje je moguće kontrolirati izvan tijela. Najveću popularnost ferrofluidi su stekli radi ponašanja uslijed djelovanja magnetnog polja kada im se cijela masa rasporedi u obliku silnica tog polja. Dobiveni oblici su vrlo efektivni i radi toga sinteza ferrofluida uvedena je na mnogim visokoškolskim ustanovama kao zanimljiva laboratorijska vježba.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je provedena sinteza ferrofluida iz vodenih otopina željezova(III) klorida i željezova (II) klorida uz dodatak otopine amonijaka kao taložnog sredstva. Korištene su sljedeće p.a. kemikalije: željezov(III) klorid - heksahidrat, ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) Kemika, Zagreb, Hrvatska; željezov(II) klorid - tetrahidrat, ($\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$), Alfa Asar, GmbH&CoKG - Karlsruhe, Njemačka; tetrametilamonijev hidroksid, ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$), masene koncentracije 25 %, Merck - Schuchard OHG - Hohenbrunn, Njemačka; amonijak, (NH_3), masene koncentracije 25 %, Kemika Zagreb, Hrvatska i klorovodična kiselina, (HCl), koncentracije 36,5 %, Kemika Zagreb, Hrvatska. Za pripremu potrebnih otopina upotrijebljena je destilirana voda specifične električne provodnosti od $4 \mu\text{Scm}^{-1}$. Potrebne koncentracije za provedbu predviđenih sinteza su 1M FeCl_3 u 2M HCl , 2M FeCl_2 u 2M HCl , 1M NH_3 , te originalna koncentracija $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ od 25 %.

Potrebni uređaji za provedbu eksperimenata bili su magnetna mješalica s kontrolom broja okretaja i temperature radne plohe, bireta od 50 mL, klipna pipeta od 5 mL, magnetno miješalo presvučeno teflonom, snažan permanentni magnet te laboratorijske čaše zapremine od 100 i 200 mL. U radu je provedeno taloženje uz stehiometrijski omjer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ od 2 : 1, a

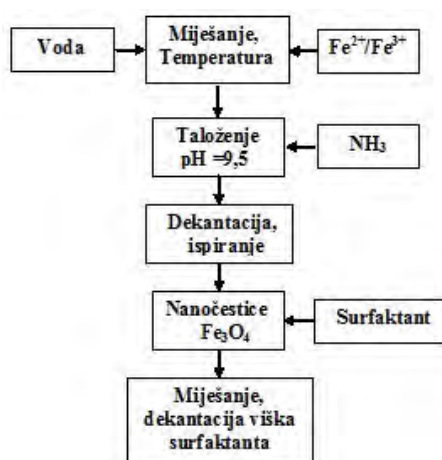
brzina ispuštanja taložnog sredstva, 1M NH₄OH, je bila 5 minuta bez obzira na dodani volumen. Na ovaj način mijenjana je brzina taloženja Fe₃O₄. Uvjeti provedbe eksperimenata uz različitu brzinu taloženja, promjenu broja okretaja mješala te provedbu pri sobnoj i povišenoj temperaturi prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Uvjeti provedbe sinteze nanočestica magnetita uz različitu brzinu taloženja i broj okretaja mješala.

Uzorak	1M FeCl ₃ (mL)	2M FeCl ₂ (mL)	1M NH ₄ OH (mL)	Broj okretaja (o/min)	Temperatura (°C)
1.	4	1	50	220	26
2.	8	2	50	220	26
3.	16	4	200	350	26
4.	16	4	200	350	60

Provedene su također sinteze uz konstantan stehiometrijski omjer Fe³⁺/Fe²⁺ od 2 : 1, konstantnu brzinu mješanja od 220 okr./min i konstantnu brzinu taloženja, ali uz različite temperature od 10, 20, 30, 40, 50 i 60 °C.

Proces sinteze Fe₃O₄ odvijao se prema reakciji (1) i shemi pokazanoj na slici 1:



Slika 1. Shema procesa sinteze nanočestica Fe₃O₄ i dobivanja stabilne suspenzije ferrofluida

Nakon sinteze Fe₃O₄ potrebno je potpuno istaložiti nanočestice pri čemu je od velike pomoći permanentni magnet ispod čaše. Na ovaj način taloženje traje samo nekoliko sekundi. Dobiveni talog se ispiru destiliranom vodom do negativne reakcije na amonijak, a nakon toga se višak vode dekantira uz zadržavanje taloga na dnu čaše pomoću magneta. Talog se prenosi u posudice za čuvanje uzoraka i pri tome se dodaje surfaktant, oko 2 mL 25 % N(CH₃)₄OH, uz miješanje staklenim štapićem. Višak surfaktanta, tekući dio koga magnet ne veže, također se dekantira. Ferrofluidi pripremljeni pri različitim temperaturama prikazani su na slici 2.



Slika 2. Ferro fluidi pripremljeni pri 10,20, 30, 40, 50 i 60 °C uz konstantnu brzinu taloženja i broj okretaja miješala.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Provedene sinteze ferrofluida prema uvjetima iz tablice 1 bile su pokazatelj pravilnog odabira brzina i broja okretaja miješala te pogodnih temperatura s obzirom na kvalitetu dobivene suspenzije. Za uzorke 1 i 2, pri umjerenoj brzini okretaja miješala od 220 okr./min, mijenjana je samo količina polaznih reaktanata uz istu brzinu dodavanja taložnog sredstva. Utvrđeno je da je nastajanje crnih čestica Fe_3O_4 nastalo prije u uzorku 1 jer je koncentracija amonijaka bila veća pa time i brzina nastajanja nanočestica Fe_3O_4 . Krajnji rezultat je bio da su oba uzorka vrlo slične aktivnosti s obzirom na djelovanje magnetnog polja, a vizualno se nije mogla uočiti razlika niti u izgledu uzorka niti u konzistenciji nastale suspenzije. Neki autori ističu da je relativni magnetni moment jače izražen pri manjim brzinama dodavanja taložnog sredstva [7] što se dovodi u vezu s pH vrijednosti otopine. Na slici 3 pokazan je uzorak 1 pod djelovanjem magnetnog polja. Vidi se da je uzorak prilično osjetljiv na magnetno polje što upućuje na odgovarajući omjer kemikalija, dobru brzinu miješanja i dodavanja taložnog sredstva.

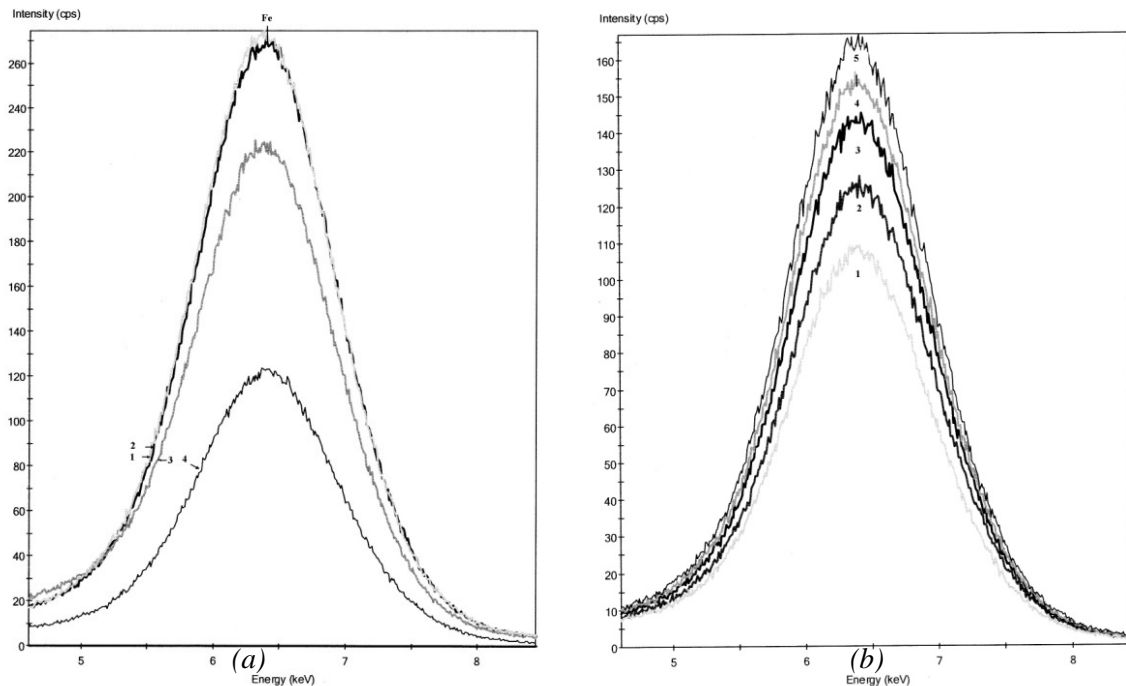


Slika 3. Djelovanje magnetnog polja na ferrofluid

Uzorci 3 i 4 sintetizirani su pri većoj brzini vrtnje miješala i uz 4 puta veću brzinu dodavanja taložnog sredstva s ciljem određivanja utjecaja brzine taloženja.

Uzorak sintetiziran pri 26 °C imao je slabu magnetnu aktivnost, dok uzorak sintetiziran pri 60 °C nije pokazivao gotovo nikakvu magnetnu aktivnost. Radi utvrđivanja utjecaja temperature na kvalitetu ferrofluida provedene su sinteze u temperaturnom intervalu od 10 - 60 °C uz konstantne ostale parametre, uzorci na slici 2. Vidljivo je da su pri nižim temperaturama

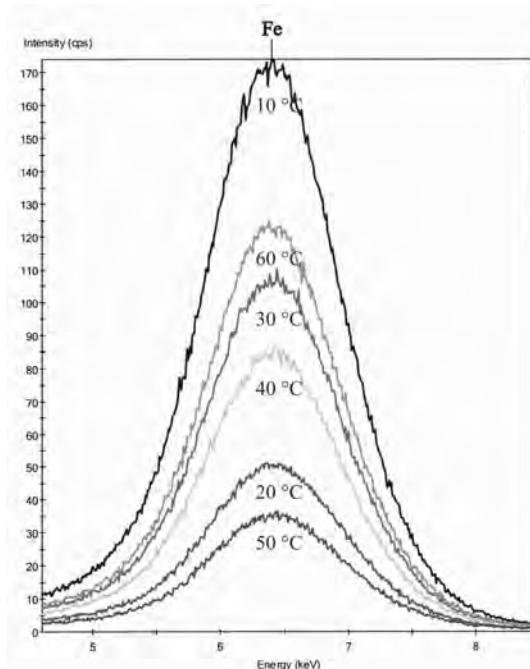
dobiveni kompaktniji uzorci, kojima je bilo moguće dobro ukloniti višak tekuće faze. Magnetna aktivnost je bila dobro izražena do temperature od 30 °C, a pri višim temperaturama je slabila. Da bi se mogao steći bolji uvid u kvalitetu uzoraka snimljeni su EDXRF spektri suhих (a) i vlažnih uzoraka (b) s ciljem određivanja intenziteta pokazanih na slici 4.



Slika 4. (a) EDXRF spektri suhих uzoraka iz tablice 1 i (b) vlažni uzorci ferrofluida sintetizirani pri različitim temperaturama 1-60 °C, 2-40 °C, 3-20 °C, 4-50 °C i 5-10 °C

Spektri suhих uzoraka (slika 4a), pokazuju pravilnost, intenzitet pika veći je kod uzoraka 1 i 2 sintetiziranih pri nižim temperaturama i manjom brzinom dodavanja taložnog sredstva. Intenziteti opadaju s porastom brzine dodavanja taložnog sredstva i porastom temperature. Visoki intenziteti opisuju uzorke s dobrom magnetnom aktivnošću. Za vlažne uzorke sintetizirane pri temperaturama od 10 - 60 °C (slika 4b) na osnovi spektara ne može se zaključiti o kvaliteti pripremljenih ferrofluida, jer nema pravilnog poretka spektara s obzirom na temperaturu sinteze. Pretpostavljeni razlog je nedefinirana količina tekućeg dijela uzorka u odnosu na kruti dio. Da bi se potvrdila ova pretpostavka, uzorci su osušeni pri 60 °C do konstantne mase pa su im ponovo određeni EDXRF spektri prikazani na slici 5. Dobiveni spektri opet ne pokazuju očekivanu pravilnost intenziteta prema temperaturi sinteze ferrofluida. Ovi rezultati isključuju mogućnost procjene kvalitete dobivenog ferrofluida na osnovi intenziteta EDXRF spektara i temperature sinteze kao prihvatljivu metodu.

Za pravu procjenu dobivenog ferrofluida potrebno je odrediti promjer nanočestica Fe_3O_4 transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM), koji bi za kvalitetan ferrofluid, koji ima dobra paramagnetna svojstva i tvori stabilnu suspenziju, trebao manji od 15 nm.



Slika 5. EDXRF spektri suhих uzoraka ferrofluida sintetiziranih pri temperaturama od 10-60 °C

Za praktičnu primjenu ferrofluida korisno je određivanje relativnog magnetnog momenta [7] što predlažu pojedini autori.

4. ZAKLJUČAK

Sinteza stabilnih suspenzija nanočestica Fe_3O_4 iz vodenih otopina može se uspješno provesti pri stehiometrijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ od 2 : 1, pri temperaturama do 60 °C. Kvaliteta dobivenih ferrofluida, prema magnetnoj aktivnosti, veća je za uzorke sintetizirane pri nižim temperaturama i manjim brzinama taloženja. Ideja da se kvaliteta dobivenih ferrofluida procijeniti na osnovi intenziteta EDXRF spektara nije prihvatljiva jer se ne dobije pravilan raspored intenziteta prema temperaturi sinteze ferrofluida.

5. LITERATURA

- [1] Charles S. W.: The Preparation of Magnetic Fluids, In Odenbach S. (Ed.): LNP 594, 2002., Springer-Verlag, Berlin 2002.
- [2] Odenbach S.: Magnetoviscous Effects in Ferrofluids, Springer-Verlag, Berlin 2002.
- [3] Berger P. et al.: Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid, J. of Chem. Education, 76, 1999.
- [4] Racuciu M. et al.: Synthesis and rheological Properties of an aqueous Ferrofluid, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7, 2005.
- [5] Odenbach S.: Colloidal Magnetic Fluids_Basics, Development and Application of Ferrofluids, Springer-Verlag, Berlin 2009.
- [6] Wu W., He Q., Jiang, C.: Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, Synthesis and Surface Functionalization Strategies, Nanoscale Res Lett (2008).
- [7] Schantz Klausen M.: Paramagnetic Fluids Optimization of the Chemical Synthesis of Magnetit Ferrofluids, Young Scientists Journal, 1, 2008.